

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И МАГНИТОТЕПЛОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СОЕДИНЕНИЙ $\text{Fe}_3(\text{Se},\text{Te})_4$

Маслова Д.Е., Селезнева Н.В.

Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ИЕНУМ, г. Екатеринбург, dasha_tgpi@mail.ru

Интерес к исследованиям материалов со слоистой структурой не угасает в течении длительного времени из-за разнообразия физических свойств, структурных, электронных и магнитных фазовых превращений. Одним из характерных представителей слоистых соединений являются халькогениды переходных металлов, которые обладают смешанным ионно-гомеополярным типом [Klipstein, 1984], что позволяет путем изменения соотношения металл / халькоген, а также замещений в катионной или анионной подрешетке существенно модифицировать свойства таких материалов. В настоящее время синтезировано несколько железосодержащих слоистых соединений, обладающих необычно высокими значениями коэрцитивной силы в магнитоупорядоченном состоянии несмотря на то, что магнетизм этих соединений обусловлен присутствием атомов железа, хотя известно, что соединения и сплавы на основе железа, не содержащие редкоземельных элементов, обычно проявляют магнитомягкие свойства. Например, в соединении Fe_3Se_4 наблюдается дальний ферромагнитный порядок при температурах ниже $T_c \sim (320-340)$ К [Terzieff, 1978] и, как установлено, значение коэрцитивной силы H_c в наноструктурированном состоянии достигает 40 кЭ при низких температурах [Li, 2011]. Кроме того, в последние годы существенно возрос интерес к материалам, проявляющим большой магнитокалорический эффект в области магнитных фазовых превращений, поскольку они могут быть использованы в качестве рабочих тел для магнитных рефрижераторов. Известно, что магнитокалорический эффект определяется как адиабатическое изменение температуры (ΔT_{ad}) вещества или изотермическое изменение магнитной части его энтропии (ΔS_m) при изменении приложенного магнитного поля. Особый интерес с точки зрения возможного практического применения представляют материалы с температурой упорядочения вблизи комнатной температуры и большими значениями $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$ [Tishin, 2003]. Из анализа результатов измерения намагниченности наночастиц Fe_3Se_4 были проведены оценка магнитокалорического эффекта (МКЭ) и хладопроизводительности (RCP). Оказалось, что при 317 К максимальное значение ΔS_m составило -46×10^{-2} Дж·кг⁻¹ К⁻¹ и значение RCP

составило ~ 12.45 Дж·кг⁻¹ при изменении поля от 0 до 60 кЭ [Bishwas, 2016], величина МКЭ сопоставимая со значениями в манганитах. Можно предположить, что замещение по анионной подрешетке соединения Fe_3Se_4 , например, теллуром, имеющим больший ионный радиус по сравнению с селеном, позволит уменьшить температуру магнитного фазового перехода и, соответственно, сдвинуть максимум изменения ΔS_m в область комнатных температур.

В связи с этим, в настоящей работе выполнен синтез образцов $\text{Fe}_3(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_4$ с целью изучения их фазового состава, установления границ растворимости теллура и изучения магнитных свойств и определения магнитокалорических характеристик.

Соединения системы $\text{Fe}_3(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_4$ в интервале от $y = 0.05$ до $y = 0.3$ с шагом 0.05 были получены методом твердофазного синтеза. Синтез проводился по одностадийной методике в вакуумированных кварцевых ампулах при $T = 700$ °С из чистых элементов с тремя гомогенизационными отжигами. Аттестация полученных образцов осуществлялась на дифрактометре Bruker D8 Advance. Измерения магнитной восприимчивости и намагниченности исследуемых соединений проводились с помощью СКВИД магнитометра фирмы Quantum Design США в интервале температур от 2 К до 350 К, в полях до 70 кЭ.

Установлено, что непрерывный ряд твердых растворов по анионной подрешетке наблюдается при концентрации теллура до $y = 0.25$ с сохранением моноклинной сингонии (пространственная группа $I2/m$). При дальнейшем увеличении содержания теллура происходит фазовое расслоение. При $y > 0.25$ в образцах $\text{Fe}_3(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_4$ наряду с моноклинной фазой наблюдаются выделения фазы с орторомбической сингонией на основе FeSe_2 (пространственная группа $Pnmm$). Обнаружено, что замещение селена теллуром до $y = 0.25$ приводит к анизотропным деформациям кристаллической решетки. Показано, что, как и можно было ожидать, увеличение концентрации теллура в системе $\text{Fe}_3(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_4$ приводит к снижению температуры магнитного упорядочения из-за ослабления обменных взаимодействий, вызванного увеличением межатомных расстояний вследствие различия в ионных радиусах селена и теллура. Определены концентрации теллура, при которых в соединениях

$\text{Fe}_3(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_4$ магнитный фазовый переход наблюдается в области комнатных температур. Полученное значение RCP для образца с концентрацией теллура $y \sim 0.15$ в поле 50 кЭ составило $\sim 32 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$, что в два раза превышает значение хладопроизводительности соединения Fe_3Se_4 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 3.2916.2017/4.6).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bishwas M.S., Poddar P. Study of magnetic entropy and heat capacity in ferrimagnetic Fe_3Se_4 nanorod // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. P. 1-6.
2. Klipstein P.C., Frind R.H. Semiconductor to semimetal transition in TiS_2 at 40 kbar // J. Phys. C: Solid State Phys. 1984. V. 17. P. 1-10.
3. Li D., Jiang J.J., Liu W. Positive magnetoresistance in Fe_3Se_4 nanowires // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 1-4.
4. Terzieff P., Komamk K.L. The paramagnetic properties of iron selenides with NiAs-type structure // Monatsh. Chem. 1978. V. 109. P. 651-659.
5. Tishin A.M., Spichkin Y.I. The magnetocaloric effect and its applications. Inst. Of Physics Publishing, 2003. 475 p.